

2002-750448/81 A60 B07 E12 G0 J04 L03 (G04 J01)	+49 621 6043989/8 *WO 200270526-A1	A(2-A6, 2-A7) B(5-A3A, 5-A3B, 6-H, 7-H, 10-C2) E(5- L2C, 5-L3B, 5-L3D, 5-M, 6-H, 7-H, 10-C2, 11-K) G(1-A, 1-A2, 4-B6) H(4-F1) J(1-D1, 1-D6, 1-E1, 1-E2D, 4-C4, 4-E4) L(3-D1) .5
<p>BASF AG 2001.03.08 2001-1011230(+2001DE-1011230) (2002.09.12) C07F 1/08, B01J 31/22, C07F 3/06, 19/00</p> <p>Production of an organometallic network material by reaction of a metal salt and a metal-coordinating organic compound in the presence of a base and a lactam or lactone solvent (Ger)</p> <p>C2002-212629 N(AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZM ZW) R(AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZM ZW)</p> <p>Addnl. Data: MUELLER U, HESSE M, LOBREE L, HOELZLE M, ARNDT J, RUDOLF P 2002.03.07 2002WO-EP02523</p>		<p>fluid mixture comprising a metal salt and an at least bidentate metal-coordinating organic compound in the presence of a base and a solvent comprises using a lactam or lactone solvent</p> <p><u>USE</u> Microporous organometallic network materials (claimed) produced by the process are useful as catalysts, adsorbents, desiccants, flame retardants, storage or depot media for active agents, sensor materials, pigments or electronic components. As catalysts, they are useful in a process (claimed) for the reaction of organic compounds, especially where the reaction is oxidation, reduction, ring opening, carbon-carbon coupling, epoxidation, addition, amination, hydration, etherification, alkoxylation, decarbonylation, decarboxylation, dehydration, dehydrogenation, hydrogenation, isomerization, carbon-carbon bond cleavage, reforming, oligomerization, polymerization, catalytic purification of exhaust gases and waste water, or photocatalysis.</p>
<p><u>NOVELTY</u> Production of an organometallic network material by reaction of a</p>		WO 200270526-A+

<p><u>ADVANTAGE</u> The process gives higher yields than prior art processes (compare EP790253).</p> <p><u>SPECIFIC COMPOUNDS</u> The solvent is specifically disclosed as is N-methylpyrrolidone (1-methyl-2-pyrrolidone).</p> <p><u>EXAMPLE</u> A mixture of terephthalic acid (24.9 g), 1-methyl-2-pyrrolidone (43.6 g), chlorobenzene (8.6 g) and dimethylformamide (24.9 g) was stirred at 70°C, treated with zinc nitrate (52.2 g), stirred for 1 hour, treated with triethylamine (30 g), and stirred at 70°C for 2 hours. The precipitate was filtered, air-dried, and dried at 200°C. The yield based on zinc was 87%. The product had a surface area of 1063 m<sup>2</sup>/g.</p> <p><u>TECHNOLOGY FOCUS</u> Inorganic Chemistry - Preferred Process: The organic compound is an optionally substituted mono- or polycyclic aromatic or heteroaromatic dicarboxylic acid. The metal salt is a zinc, copper, nickel, palladium, platinum, ruthenium or rhenium salt. The base is an organic amine. (22pp367DwgNo.0/0)</p>	WO 200270526-A
--	----------------



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 11 230 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 101 11 230.0  
㉑ Anmeldetag: 8. 3. 2001  
㉒ Offenlegungstag: 19. 9. 2002

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 B 61/00**  
C 07 C 63/28  
C 07 C 51/41  
C 07 D 213/55  
C 07 D 215/48  
B 01 J 31/12  
B 01 J 20/30  
B 01 J 20/22  
C 09 F 9/00  
C 09 K 21/06  
A 61 K 47/06  
A 61 K 9/52

DE 101 11 230 A 1

// C08F 4/42(C09B 67/20,H01B 1:12)(B81B 7/00,C07F 1:08)(C07F 3/06,13:00)(C07F 15/00,C01B 3:38)H01M 6/00

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑦③ Erfinder:  
Müller, Ulrich, Dr., 67435 Neustadt, DE; Hesse,  
Michael, Dr., 67549 Worms, DE; Lobree, Lisa, Dr.,  
68161 Mannheim, DE; Hölzle, Markus, Dr., 67281  
Kirchheim, DE; Arndt, Jan-Dirk, Dr., 68167  
Mannheim, DE; Rudolf, Peter, Dr., 68526  
Ladenburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Metallorganische Gerüstmaterialien und Verfahren zu deren Herstellung

⑤⑤ Verfahren zur Herstellung eines metallorganischen Gerüstmaterials, umfassend die Umsetzung eines fluiden Gemischs, umfassend ein Metallsalz mit mindestens einer wenigstens bidentaten zur Koordination mit Metallionen geeigneten organischen Verbindung in Gegenwart mindestens einer Base und einem Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel mindestens ein cyclisches Amid (Lactam) und/oder mindestens einen cyclischen Ester (Lacton) enthält.

DE 101 11 230 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue metallorganische Gerüstmaterialien, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Adsorbens, Trockenmittel, Flammenschutzmittel, Speichermaterial oder Depot von Wirksubstanzen oder Katalysatoren.

[0002] Metallorganische Gerüstmaterialien sind an sich bekannt. Hierzu verweisen wir auf die wissenschaftliche Veröffentlichung von Yaghi et. al. in J. Solid State Chem., Vol. 152 (1), 3-20, die die bisherigen Entwicklungen auf diesem technischen Gebiet zusammengefaßt. Ein Verfahren zur Herstellung derartigen Materialien wird in der EP-A 0 790 253 beschrieben. Das dort beanspruchte Verfahren zur Herstellung eines mikroporösen Materials umfaßt das Vermischen einer Lösung umfassend mindestens ein Metallion, wie darin definiert mit einem Liganden, der Substrukturen mit multiplikativen funktionellen Gruppen aufweist in Gegenwart einer wie darin definierten Templat-Verbindung. Als Verwendung für derartige Materialien wird in dieser Druckschrift ein Verfahren zum Entfernen von Verunreinigungen aus Gasen und Flüssigkeiten erwähnt. Weitere Verwendungen der dort beschriebenen Materialien werden in dieser Druckschrift weder erwähnt noch angedeutet. Das dort beschriebene Verfahren, das lediglich mit sehr geringen Mengen durchgeführt wurde, weist jedoch, z. B. für Zink-Terephthalat-Gerüste, schlechte, für die großtechnische Herstellung derartigen Materialien unbefriedigende Ausbeuten von weniger als 70% auf. Eine technisch relevante Herstellweise mit hohen Ausbeuten, wie man sie etwa zur Anwendung metallorganischer Gerüstmaterialien als Katalysatoren benötigt, wird dort wie auch im übrigen Stand der Technik, nicht beschrieben.

[0003] Somit lag eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von derartigen Gerüstmaterialien, das zum einen die großtechnische Herstellung in hoher Ausbeute derartiger Materialien ermöglicht und zum anderen auch zu prinzipiell neuen Materialien führt.

[0004] Es wurde nun überraschend gefunden, daß man metallorganische Gerüstsubstanzen in hoher Ausbeute herstellen kann, wenn man N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel bzw. als Lösungsmittelkomponente verwendet.

[0005] Somit betrifft die vorliegende Erfindung

ein Verfahren zur Herstellung eines metallorganischen Gerüstmaterials umfassend die Umsetzung eines fluiden Gemischs, wie z. B. eine Lösung oder Suspension umfassend ein Metallsalz mit mindestens einer wenigstens bidentaten zur Koordination mit Metallionen geeigneten organischen Verbindung in Gegenwart mindestens einer Base und einem Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel mindestens ein cyclisches Amid (Lactam) und/oder mindestens einen cyclischen Ester (Lacton), wie z. B. N-Methylpyrrolidon enthält,

ein metallorganisches, Mikroporen aufweisendes Gerüstmaterial enthaltend ein Metallion und damit koordinativ verbunden mindestens eine wenigstens bidentate organische Verbindung, herstellbar durch ein Verfahren, das die Umsetzung eines fluiden Gemischs, wie z. B. einer Lösung oder Suspension eines Metallsalzes mit mindestens einer wenigstens bidentaten zur Koordination mit Metallionen geeigneten organischen Verbindung in Gegenwart mindestens einer Base und einem Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel mindestens ein cyclisches Amid (Lactam) und/oder mindestens einen cyclischen Ester (Lacton), wie z. B. N-Methylpyrrolidon enthält, umfaßt, sowie

die Verwendung des metallorganischen Gerüstmaterials als Katalysator, Adsorbens, Trockenmittel, Flammenschutzmittel, Speichermaterial, Depot von Wirksubstanzen, Sensormaterial, Pigment oder elektronisches Bauteil.

[0006] Als Metallkomponente innerhalb des erfindungsgemäß eingesetzten Metallsalzes kommen dabei die Elemente der Gruppen Ia, IIa, IIIa, IV-VIIIa und Ib-VIb des Periodensystems in Frage, wobei besonders Zink, Kupfer, Nickel, Palladium, Platin, Ruthenium, Rhenium und Cobalt bevorzugt zu nennen sind.

[0007] Als wenigstens bidentate zur Koordination mit Metallionen geeignete organische Verbindung kommen prinzipiell alle für diese Zweck geeignete und obige Bedingungen erfüllende Verbindungen in Frage. Dabei muß die organische Verbindung insbesondere mindestens zwei Zentren aufweisen, die mit den Metallionen eines Metallsalzes, insbesondere mit den Metallen der vorgenannten Gruppen Ia, IIa, IIIa, IVa-VIIIa und Ib-VIb eine Bindung aufbauen können.

Diese können insbesondere ausgewählt werden unter:

substituierten oder unsubstituierten, ein- oder mehrkernigen aromatischen Dicarbonsäuren und substituierten oder unsubstituierten, ein- oder mehrkernigen aromatischen, mindestens ein Heteroatom aufweisenden aromatischen Dicarbonsäuren.

[0008] Im einzelnen sind beispielhaft zu nennen

Dicarbonsäuren des Benzols, Naphthalins, Pyridins oder Chinolins.

[0009] Als Lösungsmittel wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein Lösungsmittel eingesetzt, das ein cyclisches Amid und/oder einen cyclischen Ester entweder alleine oder zusammen mit einem geeigneten Cosolvent umfaßt. Als Cosolvent eigenen sind prinzipiell alle protischen und/oder aprotischen organischen Lösungsmittel, die in der Lage sind, die mindestens bidentaten organischen Verbindungen zu lösen. Beispielhaft zu nennen sind:

Aromatische Lösungsmittel, wie z. B. Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Chloroform.

[0010] Als Basen lassen sich alle organischen Basen, die in der Lage sind, die genannten bidentaten Verbindungen zu deprotonieren, einsetzen. Im einzelnen sind zu nennen:

Triethylamin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie z. B. Tetrapropylammoniumhydroxid.

[0011] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen metallorganischen Gerüstmaterialien geht man z. B. wie folgt vor: Zunächst löst man die organische Verbindung in dem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und führt anschließend, vorzugsweise unter stetigem Rühren, das Metallsalz zu. Das Zuführen des Metallsalzes kann nach jedem beliebigen Verfahren geschehen.

[0012] Sobald die Lösung homogenisiert ist, beginnt man mit der Zugabe der Base.

[0013] Den nach der Umsetzung erhaltenen Niederschlag, der das metallorganische Gerüstmaterial umfaßt, wird von der Mutterlauge des erhaltenen Reaktionsgemischs mittels Filtration, Zentrifugation oder Sprühtrocknung abgetrennt. Zur Entfernung anhaftenden Lösungsmittels und restlicher Base kann das so abgetrennte Gerüstmaterial einem Trocknungsschritt unterzogen werden. Vorzugsweise wird während des Trocknungsschritts der Druck reduziert, um die Poren

des metallorganischen Gerüstmaterials zumindest teilweise zu entleeren.

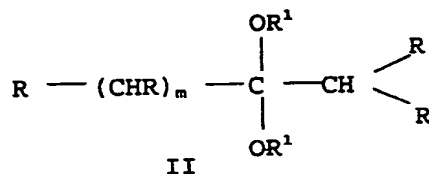
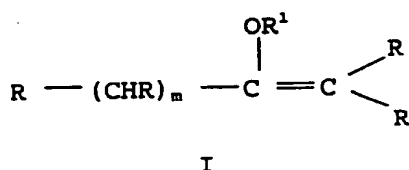
[0014] Die vorstehende genannte Abfolge von Arbeitsschritten kann auch in dem Fachmann bekannter Weise abgeändert werden bzw. die Schritte in anderer Reihenfolge durchgeführt werden.

[0015] Die erfindungsgemäß erhaltenen metallorganischen Gerüstmaterialien enthalten Mikroporen, wobei vorliegend Mikroporen solche mit einem Durchmesser von 2 nm oder darunter sind, gemäß der Definition in Pure Applied Chem. 45, S. 71 ff., insbesondere S. 79 (1976). Das Vorhandensein von Mikroporen erkennt man an den mittels Sorptionsmessungen zur Bestimmung der Aufnahmekapazität der metallorganischen Gerüstmaterialien an Stickstoff bei 77K gemäß DIN 66131, 66134. Dabei deutet der typische Isothermenverlauf im Typ-I-Form auf das Vorliegen von Mikroporen hin. Die berechneten spezifischen Oberflächen nach dem Langmuir-Modell (DIN 66131, 66134) liegen vorzugsweise oberhalb 5 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt oberhalb 50 m<sup>2</sup>/g, insbesondere oberhalb 500 m<sup>2</sup>/g und können in den Bereich bis oberhalb 2000 m<sup>2</sup>/g ansteigen.

[0016] Verwendung finden die erfindungsgemäßen metallorganischen Gerüstmaterialien insbesondere als Adsorbens, Trockenmittel, Flammenschutzmittel, Speichermaterial oder Depot von Wirksubstanzen oder als Katalysatoren, insbesondere als Katalysatoren, wo sie breit eingesetzt werden können. Als Einsatzgebiete bei der Katalyse sind insbesondere zu nennen:

Oxidationen, Reduktionen, Ringöffnungsreaktionen, C-C-Verknüpfungen und Epoxidationen, C-C-Bindungs-Bildungen wie beispielsweise Alkylierungen, Acylierungen; Additionen wie beispielsweise Carbonylierungen, Aminierungen, Hydratisierungen, Veretherungen, Alkoxylierungen; Eliminierungen wie beispielsweise Decarbonylierungen, Decarboxylierungen, Dehydratisierungen; Dehydrierungen und Hydrierungen, Isomerisierungen, C-C-Bindungs-Spaltungen wie beispielsweise Cracken und Hydrocracken; Reformierung; Oligomerisierungen, Polymerisationen; Reinigungskatalyse für Abgas und Abwasser, Photokatalyse.

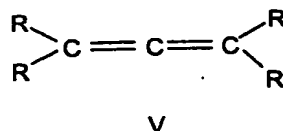
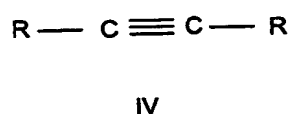
[0017] Die erfindungsgemäßen organometallischen Gerüstmaterialien sind bei ihrer Verwendung als Katalysatoren insbesondere dahingehend vorteilhaft, als daß man ihre Katalysatorperformance durch Variation des Metalls und/oder der wenigstens bidenten zur Koordination mit Metallionen geeigneten organischen Verbindung variieren bzw. maßschneidern kann. So können beispielsweise Umsetzungen von C-C-Dreifachbindungen mit den erfindungsgemäßen zinkhaltigen metallorganischen Gerüstmaterialien katalysiert werden. Der erfindungsgemäße Katalysator eignet sich für eine Verwendung in einem Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln I bzw. II



in denen R<sup>1</sup> Wasserstoff oder einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest oder einen Acylrest bedeutet, wobei diese Reste weitere Substituenten, die nicht mit Acetylenen oder Allenen reagieren, tragen können, die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische oder heterocyclische Reste stehen, die unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein können, und m für 0 oder 1 steht, durch Addition von Verbindungen der Formel III



an Acetylene oder Allene der Formeln IV bzw. V



wobei R<sup>1</sup> und R die oben angegebene Bedeutung haben, in der Gas-, Flüssig- oder überkritischen Phase bei erhöhter Temperatur.

[0018] Als Edukte für die Umsetzung kommen beliebige Alkine oder Allene oder Gemische davon in Betracht. In der Regel wird man jedoch technisch leicht zugängliche Acetylene und Allene mit 2 bis 8 C-Atomen, bzw. 3 bis 8 C-Atomen verwenden. Besonders bevorzugt sind Propin und Allen und insbesondere Kohlenwasserstoffströme, die diese enthalten.

[0019] Die Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung R<sup>1</sup>OH kann Wasser, ein beliebiger Alkohol, ein Phenol oder eine Carbonsäure sein. Im allgemeinen kommen vor allem Alkohole, besonders Alkanole mit 1 bis 16 C-Atomen, einkernige Phenole und niedermolekulare Carbonsäuren, z. B. mit 1 bis 16 C-Atomen, in Betracht. Besonders bevorzugt werden niedere Alkohole und insbesondere Methanol verwendet.

[0020] Die Addition der Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen erfolgt in Gegenwart des heterogen vorliegenden Katalysators in der Gas-, Flüssig- oder überkritischen Phase entweder über einem Festbett oder in einem Wirbelbett bei Temperaturen von 25 bis 400°C, vorzugsweise 100 bis 250°C und besonders bevorzugt 120 bis 200°C und Drücken in Abhängigkeit vom verwendeten Edukt, typischerweise von 0,1 bis 100 bar, insbesondere 0,8 bis 20 bar (alle Drücke bezogen auf Summe der Partialdrücke der Edukte).

[0021] So kann beispielsweise aus Propin oder Allen mit Methanol je nach Reaktionsbedingungen selektiv 2-Methoxypropen oder 2,2-Dimethoxypropan gebildet werden. Die erfindungsgemäß erhältlichen Enolether der Formel I und die Dialkoxyverbindungen der Formel II sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Wirkstoffen und Riechstoffen.

fen. Insbesondere die Enolether sind begehrte Ausgangsstoffe z. B. zur Herstellung von  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Ketonen als Vorprodukte für die Herstellung von Isophytol.

[0022] Will man vor allem die Enolether gewinnen, kann man in an sich bekannter Weise die Verbindungen der Formel II durch Abspaltung von einem Mol  $R^1OH$  in die entsprechenden Enolether der Formel I überführen. Dafür existieren zahlreiche aus DE-A-35 35 128, DE-A-37 22 891, DE-A-38 04 162, Chemical Abstracts, Vol. 94 (19); 156 241 f und DE-A-195 44 450 bekannte Verfahren.

[0023] Weitere Details bezüglich des Herstellungsverfahrens für oben genannte Verbindungen sind der EP-A 1 050 510 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird.

[0024] Ebenso gelingt die Herstellung von Vinylethern aus der entsprechenden Säure und Acetylen, so daß generell die Aktivierung substituierter Acetylene oder Allene nach dem Fachmann bekannten Verfahren möglich ist.

[0025] Mit anderen Metallen, beispielsweise Cu, Pd, Au, Ru, Ni, Rh, Co und Pt können Hydrier- und Dehydrierreaktionen katalysiert werden, bis hin zur Umsetzung von Methanol zu Wasserstoff, etwa in Brennstoffzellenanwendungen.

[0026] Generell sind die metallorganischen Gerüstmaterialien aufgrund ihrer breiten Variabilität auch einsetzbar in Oxidations-, Epoxidations- und Reduktionsreaktionen, wenn man als Gerüstbaustein ein Metall wählt, welches in der Lage ist, seine Oxidationsstufe leicht zu ändern, wie es z. B. von vielen Metallen der Nebengruppenelemente bekannt.

[0027] Neben den Metallen als Gerüstbaustein kann jedoch auch über die Modifikation des organischen Bausteins katalytisches Verhalten gesteuert werden. Führt man in den organischen Baustein beispielsweise Carbonsäure-, Sulfonsäure, Trifluorsulfonsäure oder andere azide Reste ein, so kann das resultierende metallorganische Gerüstmaterial als heterogene Festkörpersäure in Isomerisierungen, Veresterungen, Veretherungen, Alkoxylierungen, Hydratisierungen, Dehydratisierungen, Ringschluß- und Ringöffnungsreaktionen oder C-C-Verknüpfungen verwendet werden.

[0028] Weiterhin sind zu nennen:

C-C-Bindungs-Bildungen wie beispielsweise Alkylierungen, Acylierungen; Additionen wie beispielsweise Carbonylierungen, Aminierungen, Hydratisierungen, Eliminierungen wie beispielsweise Decarbonylierungen, Decarboxylierungen; Dehydrierungen und Hydrierungen, C-C-Bindungs-Spaltungen wie beispielsweise Cracken und Hydrocracken; Reformierung; Oxidationen und Epoxidationen; Oligomerisierungen, Polymerisationen; Reinigungskatalyse für Abgas und Abwasser, Photokatalyse.

[0029] Versieht man den organischen Baustein mit Amingruppen oder verwendet beispielsweise Dicarboxylate des Pyridins als Baustein, so eröffnet sich der Einsatz dieser Materialien zur Basenkatalyse.

[0030] Nutzt man alkylsubstituierte aromatische Dicarbonsäuren als organische Bausteine, so kann man metallorganische Gerüstmaterialien herstellen, die sich später dazu eignen, an den Alkylketten mittels Luft Hydroperoxide zu bilden, um diese für die heterogenkatalytische selektive Epoxidation von Olefinen einzusetzen.

[0031] Über die hohe Oberfläche der metallorganischen Gerüstmaterialien und ihre Porosität können sie auch Anwendung als Adsorbentien, Trockenmittel, Flammenschutzmittel, Speichermaterialien und Depots für retardierte Pharmakafreisetzung finden.

[0032] Ferner können diese Materialien als Sensoren bzw. in Sensoren für z. B. Gasdetektion oder in Anwendungsbe reichen wie z. B. "Chemistry on a chip" aufgrund der hohen Porosität und Oberfläche der Materialien eingesetzt werden.

[0033] Ferner finden die Verbindungen Anwendungen in oder als elektronischen Bauteilen oder Funktionsmaterialien.

[0034] Je nach Einsatzgebiet können die erfindungsgemäßen metallorganischen Gerüstmaterialien in Pulverform oder verformt als Stränge, Pellets, Granulate, Ringe u. ä. in einem Reaktor eingesetzt werden, oder auf Träger aufgebracht werden, etwa als Beläge auf Destillationspackungen oder Netzwaben und Metall- oder Polymergestricken. Die Umsetzungen können je nach Anwendung in flüssiger, gasförmiger oder überkritischer Phase erfolgen.

[0035] Ferner finden auch alle Verformungen und Verarbeitungen aus dem Bereich Kunststoffe Verwendung, wie z. B. Extrusion, Coextrusion, Einarbeitung in Polymerblends.

[0036] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen.

## Beispiele

### Beispiel 1

[0037] In einem Reaktionskolben wurden 24,9 g Terephthalsäure in 43,6 g 1-Methyl-2-pyrrolidon mit 8,6 g Chlorbenzol und 24,9 g Dimethylformamid gelöst und unter Rühren auf 70°C gebracht. Zu dieser Lösung wurden 52,2 g Zinknitrat zugegeben. Nach einer Stunde wurden in diese Suspension, ebenfalls bei 70°C, 30 g Triethylamin zugegeben. Die entstandene Lösung wurde 2 Stunden lang bei 70°C nachgerührt. Das ausgefallene weiße Zink-Terephthalat-Gerüstmaterial wurde abfiltriert und bei Umgebungstemperatur getrocknet, und anschließend bei 200°C ausgeheizt. Der Gewichtsverlust durch beide Trocknungsschritte betrug 23 Gew.-%. Die Ausbeute, bezogen auf die eingesetzte Menge an Zink, betrug 87%.

[0038] Die Messung der spezifischen Oberfläche erfolgte volumetrisch an einem Gerät der Fa. Micromeritics (ASAP 2000) und ergab nach dem Langmuir-Model berechnet einen Wert von 1063 m<sup>2</sup>/g.

### Beispiel 2

[0039] In einem Reaktionskolben wurden 1320 g 1-Methyl-2-pyrrolidon vorgelegt und innerhalb von 30 Minuten mit 64,2 g Terephthalsäure versetzt. In diese Lösung wurden innerhalb von einer Stunde unter stetigem Rühren 87,6 g Kupfernitrat gegebene und homogenisiert. Abschließend wurden innerhalb von zwei Stunden 81 g Triethylamin zugegeben und eine Stunde nachgerührt.

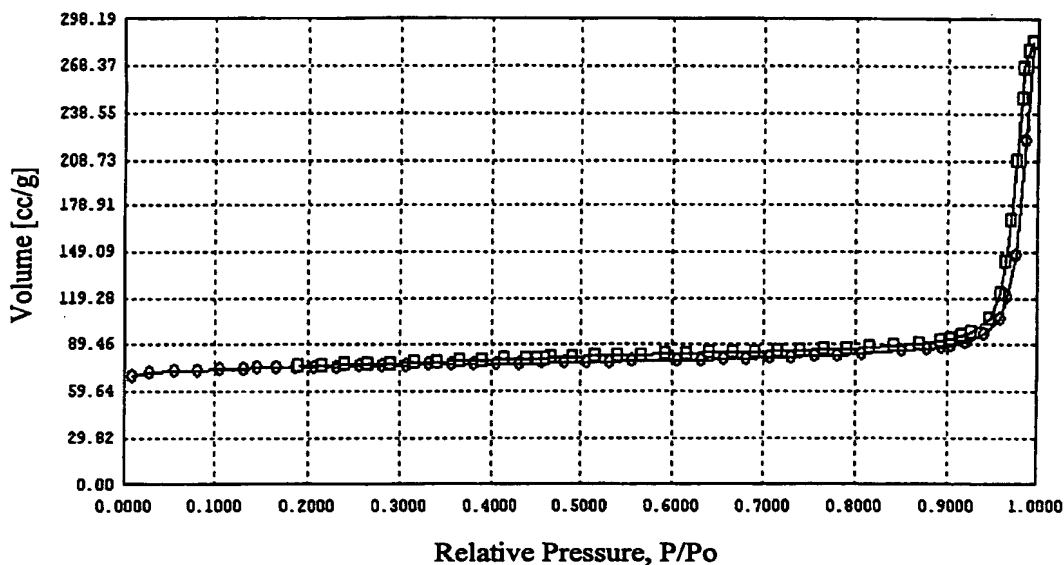
[0040] Das Produkt wurde abfiltriert und mit ca. 2 Liter Wasser nachgewaschen und bei 150°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

[0041] Die Ausbeute, bezogen auf die eingesetzte Menge an Kupfer, betrug 88%.

[0042] Eine Aufnahme der Stickstoffisotherme (s. Abbildung) bei 77 K belegt die für mikroporöse Materialien typische Typ-I-Isotherme bis  $p/p^0 < 0,9$ .

A  $\circ$  D  $\square$

Isotherm



[0043] Die spezifische Langmuir-Oberfläche berechnet sich daraus zu  $334 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## Beispiel 3

## Herstellung von 4-tert.-Butylbenzoesäurevinylester

[0044] In einem Autoklaven wurden 2,5 g des in Beispiel 1 hergestellten Katalysators in 100 g 1-Methyl-2-pyrrolidon vorgelegt und mit 40 g 4-tert.-Butylbenzoesäure versetzt. Nach Aufpressen von 5 bar Stickstoff wurde auf  $180^\circ\text{C}$  aufgeheizt, anschließend 20 bar Acetylen aufgegeben und während 24 Stunden nachdosiert. Der Reaktionsaustrag wurde mittels GC analysiert und zeigte mit einem Umsatz von 94% auf die eingesetzte Säure eine Selektivität von 83% zum 4-tert.-Butylbenzoesäurevinylester.

## Beispiel 4

## Herstellung von 2-Methoxypropen

[0045] In einen Differentialkreislaufreaktor wurden 55 g eines gemäß Beispiel 1 hergestellten Katalysators in Tablettenform eingebaut. Über eine HPLC-Pumpe wurden  $1,5 \text{ g/h}$  eines Flüssigkeitsstromes (Mischung Methanol/Cyclohexan 10 : 1) zudosiert. Propin wurde in einem Gasfluß von  $6 \text{ g/h}$  bei  $250^\circ\text{C}$  zugefahren. Der Umsatz betrug 30% an Propin mit einer Selektivität zu 2-Methoxypropen von 80%.

[0046] Bei einer Wiederholung des Versuches ohne Katalysator wurde kein Propin-Umsatz festgestellt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines metallorganischen Gerüstmaterials umfassend die Umsetzung eines fluiden Gemischs umfassend ein Metallsalz mit mindestens einer wenigstens bidentaten zur Koordination mit Metallionen geeigneten organischen Verbindung in Gegenwart mindestens einer Base und einem Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel mindestens ein cyclisches Amid (Lactam) und/oder mindestens einen cyclischen Ester (Lacton) enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metallsalz ausgewählt wird unter Metallsalzen des Zinks, Kupfers, Cobalts, Nickels, Palladiums, Platins, Ruteniums, Rheniums oder Gemischen aus zwei oder mehr davon.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Base ausgewählt wird unter organischen Aminen.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die organische Verbindung ausgewählt wird unter substituierten oder unsubstituierten, ein- oder mehrkernigen aromatischen Dicarbonsäuren und substituierten oder unsubstituierten, ein- oder mehrkernigen aromatischen, mindestens ein Heteroatom aufweisenden aromatischen Dicarbonsäuren.
5. Metallorganisches, Mikroporen aufweisendes Gerüstmaterial enthaltend ein Metallion und damit koordinativ verbunden mindestens eine wenigstens bidentate organische Verbindung, herstellbar durch ein Verfahren, das die Umsetzung eines fluiden Gemischs, wie z. B. einer Lösung oder Suspension eines Metallsalzes mit mindestens ei-

ner wenigstens bidentaten zur Koordination mit Metallionen geeigneten organischen Verbindung in Gegenwart mindestens einer Base und einem Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel mindestens ein cyclisches Amid (Lactam) und/oder mindestens einen cyclischen Ester (Lacton) enthält, umfaßt.

6. Metallorganisches Gerüstmaterial nach Anspruch 5, das eine spezifische Oberfläche nach Langmuir von > 5 m<sup>2</sup>/g aufweist.

7. Verwendung des metallorganischen Gerüstmaterials nach Anspruch 5 oder 6 als Katalysator, Adsorbens, Trockenmittel, Flammschutzmittel, Speichermaterial oder Depot von Wirksubstanzen, Sensormaterial, Pigment oder elektronisches Bauteil.

8. Verfahren zur Umsetzung mindestens einer organischen Verbindung, wobei die organische Verbindung mit mindestens einem Katalysator nach Anspruch 7 in Kontakt gebracht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Umsetzung ausgewählt wird unter: Oxidationen, Reduktionen, Ringöffnungsreaktionen, C-C-Verknüpfungen, Epoxidationen, Additionen, Aminierungen, Hydratisierungen, Veretherungen, Alkoxylierungen, Decarbonylierungen, Decarboxylierungen, Dehydratisierungen, Dehydrierungen und Hydrierungen, Isomerisierungen, C-C-Bindungs-Spaltungen, Reformierung, Isomerisierungen, Oligomerisierungen, Polymerisationen; Reinigungskatalyse für Abgas und Abwasser, Photokatalyse.